

10/523 278
Rec'd PCT/PTO 01 FEB 2005

EP 03 / 08105

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 16 SEP 2003

WIPO PCT

EP03 / 08105

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 35 643.2

Anmeldetag: 02. August 2002

Anmelder/Inhaber: Cognis Deutschland GmbH & Co KG,
Düsseldorf/DE

Bezeichnung: Überwachung der Stabilität von vinylogen
Verbindungen

IPC: C 07 C 57/07

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hiebinger

Cognis Deutschland GmbH & Co. KG
Dr. Schenker/Dr. Schoenen
02.08.2002

Patent anmeldung
01-C2692

Überwachung der Stabilität von vinylogen Verbindungen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinylogen Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylate, enthalten. Mit den Begriffen (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylate werden im Folgenden Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. Acrylate und/oder Methacrylate bezeichnet. Überwacht werden soll die Stabilität dieser Zusammensetzungen und Reaktionsgemische gegenüber Polymerisation.

- Im Folgenden wird die Erfindung im Zusammenhang mit (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylaten erläutert, obwohl die Erfindung nicht auf diese Substanzen eingeschränkt ist, sondern bei sämtlichen vinylogen Verbindungen angewandt werden kann, bei welchen gleiche oder ähnliche Probleme auftreten.

Insbesondere ist das erfindungsgemäße Überwachungsverfahren mit Vorteil bei der Herstellung von Estern der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen durch Umsetzung der Reaktanden in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter Zusatz von Polymerisationsinhibitoren zum Reaktionsgemisch sowie beim Lagern und beim Transport der Ausgangsprodukte sowie der Reaktionsprodukte einsetzbar.

Die Lagerung und reaktive Umsetzung von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylaten in großen Lagertanks bzw. Reaktionskesseln ist problematisch aufgrund der Neigung dieser Verbindungen zur Polymerisation. Eine ungewollte und meist auch unkontrollierte Polymerisation führt nicht nur zum Verlust dieses Rohstoffes, sondern stellt durch ihre Exothermie und den dadurch bedingt möglicherweise explosionsartigen Verlauf eine Gefahr für Personen und Sachen dar, die sich im Bereich des Lagertanks bzw. Reaktionsbehälters befinden.

Um die Gefahr einer unerwünschten Polymerisation zu vermindern, setzt man der (Meth)acrylsäure bzw. den (Meth)acrylaten Inhibitoren zu, die unter bestimmten Bedingungen in der Lage sind, eine auftretende, meist radikalisch verlaufende Polymerisation zu beenden. Der am häufigsten verwendete Inhibitor hierfür ist Hydrochinonmonomethylether (MeHQ). Allgemein können als Polymerisationsinhibitoren sowohl einzelne Verbindungen als auch mehrere Komponenten aus der Klasse der alpha-substituierten Phenolverbindungen eingesetzt werden. Als Beispiele genannt seien vergleichsweise schwer flüchtige Verbindungen auf Basis entsprechend substituierter einwertiger oder mehrwertiger Phenole, wobei als mehrwertige Phenolverbindungen insbesondere zweiwertige Phenoltypen von der Art der di-substituierten Hydrochinonderivate in Betracht kommen. Weitere Beispiele sind p-Methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-p-kresol und/oder tert.-Butylbrenzkatechin sowie 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon.

Der Polymerisationsinhibitor bzw. gegebenenfalls das Inhibitorgemisch wird dem Reaktionsgemisch üblicherweise in Mengen von 200 bis 10 000 ppm und bevorzugt im Bereich von etwa 300 bis 2000 ppm zugesetzt. Die Zahlenangaben beziehen sich dabei jeweils auf das Gewicht des aus (Meth)acrylsäure und polyfunktionellen Alkoholen bestehenden Reaktionsgemisches.

Als zu veresternde Polyalkohole seien beispielsweise genannt: Ethylen glycol, Propylenglycol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, Dimerdiol, zum Beispiel "Sovermol 908" (Handelsname der Fa. Cognis), Neopentylglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dimethylopropan, Glycerin, Trimethylopropan, Trimethylohexan, Trimethylolethan, Hexantriol-1,3,5 und Pentraerythrit.

Trotz der Anwesenheit von Inhibitoren ist es jedoch notwendig, gelagerte (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylate ständig zu überwachen, um eine trotz Inhibierung stattfindende Polymerisation so schnell wie möglich zu erkennen und erforderliche Gegenmaßnahmen einleiten zu können.

In der Praxis sind hierzu verschiedene Verfahren bekannt:

Das am häufigsten angewandte Verfahren bedient sich der Überwachung der Temperatur der gelagerten (Meth)acrylsäure bzw. (Meth)acrylate. Zur Detektion einer stattfindenden Polymerisation wird hier der Effekt ausgenutzt, daß die freiwerdende Reaktionswärme der Polymerisation zu einem Temperaturanstieg

des gelagerten Materials führt. Durch Verwendung von Temperaturfühlern innerhalb des Lagertanks kann ein solcher Temperaturanstieg registriert und eine beginnende Polymerisation erkannt werden. Dieses Verfahren ist beschrieben in der Firmenbroschüre "Acrylic Acid – A Summary of Safety and Handling", Rohm & Haas Company, 3. Aufl., S. 13.

Ein anderes Verfahren bedient sich der Messung der Extinktion des gelagerten Materials in Bezug auf sichtbares Licht. Diesem Verfahren liegt der Effekt zugrunde, daß Poly(meth)acrylsäure und Poly(meth)acrylate in den jeweiligen Monomeren unlöslich sind und daher eine Trübung des gelagerten Materials verursachen oder zu einer Änderung des Brechungsexponenten führen. Entsprechende optische Sensoren sind daher in der Lage, eine bereits stattfindende Polymerisation zu erkennen.

Bei einem weiteren Verfahren wird eine Polymerisation durch den Anstieg der Viskosität erkannt. Dieser Anstieg kann beispielsweise durch den erhöhten Energieeintrag eines die Flüssigkeit durchmischenden Rührers festgestellt werden, der durch die erhöhte Leistungsaufnahme des Rührermotors gemessen werden kann.

Die aufgeführten Verfahren weisen jedoch den wesentlichen Nachteil auf, dass es in der Regel nicht möglich ist, das von der Polymerisation betroffene Material durch geeignete Gegenmaßnahmen zu retten.

Die im Stand der Technik eingesetzten Sensoren sprechen nämlich erst an, wenn eine Polymerisation bereits begonnen hat und eine große Menge an Monomeren bereits zum Polymer umgesetzt worden ist, da Effekte wie Temperaturanstieg oder Eintrübung erst dann messbar sind. Das Gleiche gilt für die Überwachung der Viskosität.

Da es in der Regel nicht möglich ist, teipolymerisiertes Material in der Produktion einzusetzen oder als Produkt auf dem Markt zu verkaufen, ist das betroffene Material vom wirtschaftlichen Standpunkt aus verloren.

Es ist daher wünschenswert, eine Polymerisation so früh wie möglich zu erkennen. Idealerweise sollten sogar bestimmte Konditionen, die zur Polymerisation führen können, erkannt werden, noch bevor die eigentliche

Polymerisation überhaupt eintritt. Nur in diesem Fall ist es möglich, das betroffene Material werterhaltend zu retten.

Diese Überlegungen gelten nicht nur für die Lagerung und den Transport von vinylogen Verbindungen, sondern in verstärktem Maße für Reaktionsverfahren, insbesondere für die Herstellung von Estern der (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen und/oder Epoxiden, sei es durch Veresterung, Umesterung oder ringöffnende Addition von (Meth)acrylsäure an end- oder innenständigen Epoxiden. Bei der Veresterung werden die Reaktanden in Gegenwart saurer Veresterungskatalysatoren unter erhöhter Temperatur und gegebenenfalls verminderter Druck zu den Estern umgesetzt. Einerseits wird das Reaktionsgemisch durch die erhöhte Temperatur destabilisiert, so dass eine Polymerisation eher auftritt. Andererseits ist es bekannt, dass die üblicherweise eingesetzten Polymerisationsinhibitoren durch den in dem Reaktionsgemisch gelösten freien Sauerstoff aktiviert werden. Unter verminderter Druck, der zur Ausschleusung des Veresterungswassers erforderlich ist, sinkt der Gehalt an gelöstem freiem Sauerstoff jedoch ab, so dass auch aus diesem Grunde eine Destabilisierung eher als bei vinylogen Verbindungen auftritt, die in der Kälte und unter Normaldruck gelagert werden. Deshalb sind Maßnahmen zum Überwachen und Verhindern einer Polymerisation während solcher Reaktionsverfahren von besonderer Bedeutung.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, beim Überwachungsverfahren der eingangs genannten Art eine beginnende oder drohende Polymerisation so früh wie möglich zu erkennen und zwar möglichst schon längere Zeit, bevor die Polymerisation überhaupt beginnt. Die Überwachung soll sowohl während der Lagerung und des Transportes als auch während der Durchführung von Reaktionen, insbesondere während der Veresterung von (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, auf einfache und kostengünstige und insbesondere sichere Weise durchführbar sein.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinylogen Verbindungen enthalten, erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der Zusammensetzung bzw. in dem Reaktionsgemisch feststellt und mit vorgegebenen Referenzwerten vergleicht.

Die Referenzwerte geben für bestimmte Konzentrationen von gelöstem Sauerstoff unter den vorgegebenen Bedingungen wie beispielsweise und insbesondere bei bestimmten Temperaturen an, wie sicher der Zustand des überwachten Systems gegenüber einer Polymerisation ist und wie weit der aktuelle Zustand des Systems von Bedingungen entfernt ist, die eine hohe Gefahr der Polymerisation bedeuten. So ist die Gefahr einer Polymerisation besonders hoch, wenn kein oder praktisch kein gelöster Sauerstoff in dem untersuchten System mehr feststellbar ist. Andererseits ist das überwachte System um so sicherer und stabiler, je mehr gelöster Sauerstoff in dem überwachten System festgestellt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet eine einfache Möglichkeit, bei der Lagerung oder chemischen Umsetzung von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylaten und anderen vinylogen Verbindungen Bedingungen zu detektieren, die zu einer Polymerisation des Materials führen können, und eröffnet dem Anwender so die Möglichkeit, bereits Gegenmaßnahmen zu ergreifen, noch bevor eine Polymerisation überhaupt beginnt. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich der Tatsache, dass der Polymerisationsinhibitor seine inhibierende Wirkung nur dann entfalten kann, wenn gleichzeitig eine ausreichende Menge an molekularem Sauerstoff in dem zu stabilisierenden Material gelöst ist. Tatsächlich ist der Mangel an gelöstem Sauerstoff die häufigste Ursache für eine unerwünschte Polymerisation trotz ausreichendem Gehalt an Polymerisationsinhibitor.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist es also wesentlich, den Gehalt an molekularem Sauerstoff, der in dem betreffenden vinylogen, insbesondere (Meth)acryl-Material gelöst ist, zu messen und durch anschließenden Vergleich mit einem Referenzwert das Risiko einer Polymerisation abzuschätzen und gegebenenfalls Gegenmaßnahmen einzuleiten.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich, wie bereits erwähnt, nicht nur für die Lagerung und den Transport, sondern ebenso bei laufenden Reaktionen anwenden und ist insbesondere für solche Reaktionen geeignet, die unter vermindertem Druck ablaufen, da in der Regel hier der Sauerstoffgehalt im Reaktionsgemisch stark vermindert ist und dadurch eine erhöhte Gefahr für eine Polymerisation besteht.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorgeschlagen, dass man aus dem festgestellten Gehalt an gelöstem Sauerstoff und der Verbrauchsrate für den Sauerstoff unter den vorgegebenen Bedingungen, insbesondere bei der vorgegebenen Temperatur, die Zeitdauer bis zum vollständigen Verbrauch des gelösten Sauerstoffs bestimmt. Die auf diese Weise ermittelte Zeitdauer gibt den zeitlichen Rahmen an, in welchem Gegenmaßnahmen ergriffen werden müssen, die zum Beispiel in einer Zufuhr von Sauerstoff oder Luft oder in einer Steigerung der Durchflussrate dieser Gase liegen können. Spätestens nach Ablauf dieser Zeitdauer besteht eine hohe Gefahr, dass die Polymerisation, im schlimmsten Falle explosionsartig, einsetzt. Wenn die Überwachung bei einer laufenden Reaktion vorgenommen wird, kann durch Vergleich der ermittelten Zeitdauer bis zum vollständigen Verbrauch des gelösten Sauerstoffs mit der Zeitdauer bis zur Beendigung der Reaktion festgestellt werden, ob überhaupt noch Gegenmaßnahmen ergriffen werden müssen oder ob der bereits vorhandene Sauerstoff bis zum Schluss der Reaktion noch ausreicht.

Um eventuelle gefährliche Änderungen der Polymerisationsneigung ohne zeitliche Verzögerungen sofort zu erkennen, ist es weiterhin von Vorteil, wenn man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff kontinuierlich feststellt und den Vergleich des festgestellten Gehaltes mit Referenzwerten insbesondere ebenfalls kontinuierlich vornimmt. Wenn der Vergleich ergibt, dass ein gefährlicher Zustand vorliegt, kann weiterhin mit Vorteil ein automatisches Warnsignal (optisch und/oder akustisch) gegeben und insbesondere auch automatisch die entsprechende geeignete Gegenmaßnahme eingeleitet werden. Diese Maßnahme kann beispielsweise in einer Verstärkung der Zufuhr von Luft oder Sauerstoff liegen.

Wie bereits oben ausgeführt worden ist, setzt man das erfindungsgemäße Verfahren mit besonderem Vorteil bei laufenden Reaktionen ein, die insbesondere unter verminderterem Druck durchgeführt werden, da in diesem Fall nur relativ wenig Sauerstoff im Reaktionsgemisch lösbar ist, so dass eine erhöhte Gefahr der Polymerisation besteht.

Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff kann im erfindungsgemäßen Verfahren auf unterschiedliche Weise festgestellt werden. Möglich ist es, diesen Gehalt mit einem geeigneten Sauerstoffsensor zu messen. Dabei kann der Gehalt an gelöstem Sauerstoff amperometrisch bestimmt werden. Unter einem

amperometrischen Sensor wird eine einsatzbereite Messzelle verstanden, die für Konzentrationsmessungen von kathodisch reduzierbaren oder anodisch oxidierbaren chemischen Verbindungen verwendet werden. Bekannt sind beispielsweise amperometrische Sauerstoff-Sensoren.

Möglich ist es auch, den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels Titration zu bestimmen. Schließlich kann man auch den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels spektroskopischer Methoden, insbesondere im IR- und NIR-Spektralbereich, bestimmen.

Erfindungsgemäß ist es weiterhin möglich, dass man die Feststellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff innerhalb der zu untersuchenden Zusammensetzung beziehungsweise im Reaktionsgefäß vornimmt. Alternativ oder zusätzlich kann man auch einen Teil der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches, insbesondere laufend, aus dem Reaktionsbehälter herausführen, durch eine Messzelle leiten, dort den Gehalt an gelöstem Sauerstoff feststellen und vorzugsweise den genannten Teil wieder in den Reaktionsbehälter zurückführen.

Von besonderem Vorteil ist es weiterhin, wenn man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff an mehreren unterschiedlichen Orten innerhalb der Zusammensetzung beziehungsweise innerhalb des Reaktionsgemisches feststellt. Im allgemeinen ist nämlich der Sauerstoffgehalt innerhalb der Zusammensetzung beziehungsweise innerhalb des Reaktionsbehälters nicht an allen Stellen gleich. Im oberen Bereich führt der besonders niedrige Druck zum Beispiel zu einem verminderten Gehalt an gelösten Gasen und auch an Sauerstoff. Im unteren Bereich des Behälters liegt im allgemeinen ein erhöhter Sauerstoffgehalt infolge des höheren Druckes vor. Falls doch, wie es üblich ist, Luft oder ein anderes Sauerstoffgemisch in den unteren Bereich des Behälters eingeblasen wird, ist der Sauerstoffgehalt im Bereich dieser Düsen eventuell jedoch nicht so hoch, wie es infolge des herrschenden Druckes anzunehmen ist, da das Gas noch zu wenig Zeit hatte, sich zu lösen. Aus diesen Gründen ist es von Vorteil, den Sauerstoffgehalt an unterschiedlichen Stellen zu bestimmen. Auch eine lokale Verarmung an gelöstem Sauerstoff kann im Hinblick auf eine Polymerisation gefährlich sein. Daher wird weiterhin vorgeschlagen, dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff im oberen Bereich der Flüssigphase der Zusammensetzung

beziehungsweise des Reaktionsgemisches feststellt. Entsprechend ist es von Vorteil, wenn man den Sauerstoffgehalt im unteren Bereich feststellt.

Die Brennbarkeit und eventuelle Explosionsgefahr von Acrylsäuredämpfen in Anwesenheit von Sauerstoff oberhalb des Flüssigkeitsspiegels der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches lassen es ratsam erscheinen, mit relativ niedrigen Gehalten an freiem Sauerstoff in der Flüssigphase zu arbeiten, um in der Gasphase einen entsprechend niedrigen Sauerstoffgehalt zu erreichen. Diese Forderung steht jedoch im Gegensatz zum Ziel, zur Stabilisierung eine möglichst hohe Konzentration an freiem Sauerstoff in der Flüssigphase vorzusehen. Zweckmäßig ist es daher, wenn der Sauerstoffgehalt in der Gasphase mit dem Sauerstoffgehalt in der Flüssigphase sorgfältig abgestimmt ist, um optimale Arbeitsbedingungen einzustellen, welche beiden Forderungen in ausreichendem Maße gerecht werden. Dazu ist es von Vorteil, wenn man neben der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in der Flüssigphase zusätzlich den Sauerstoffgehalt oberhalb der Flüssigphase feststellt, insbesondere mittels eines Sensors. Dann lässt sich auf einfache Weise der Sauerstoffgehalt im System so einstellen, dass einerseits eine Sicherheit gegenüber einer Polymerisation in der Flüssigphase besteht und andererseits der Sauerstoffgehalt in der Gasphase unterhalb der Explosionsgrenze bleibt.

Schließlich wird noch vorgeschlagen, dass man das erfindungsgemäße Überwachungsverfahren während der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern ein- oder mehrwertiger Alkohole durch Veresterung der Reaktanden, insbesondere unter verminderter Druck, durchführt.

Ein Beispiel für die vorgegebenen Referenzwerte, mit denen der gemessene Gehalt an gelöstem Sauerstoff verglichen werden kann, ist in Figur 1 dargestellt. Aufgetragen ist hier in doppelt logarithmischer Darstellung der Verbrauch an in Acrylsäure gelöstem Sauerstoff in ppm pro Stunde gegenüber unterschiedlichen Temperaturen in °C, wobei von einer Anfangskonzentration von 50 ppm Sauerstoff ausgegangen worden ist. Wird erfindungsgemäß der Gehalt an gelöstem Sauerstoff in Acrylsäure bestimmt, so lässt sich mit diesen Werten bei der gegebenen Temperatur der Acrylsäure der Verbrauch an Sauerstoff ablesen und damit die Zeitdauer berechnen, nach welcher ohne weitere Zufuhr an Sauerstoff kein Sauerstoff mehr in der flüssigen Acrylsäure vorhanden ist. Diese Zeitdauer gibt zum einen ein Maß für die Sicherheit gegen eine ungewollte

Polymerisation und gibt zum anderen die Zeitdauer an, in welcher Gegenmaßnahmen ergriffen werden müssen.

Das erfindungsgemäße Überwachungsverfahren lässt sich nicht nur während der Reaktion von (Meth)acrylsäure mit den ein- oder mehrwertigen Alkoholen, sondern auch für die Lagerung der (Meth)acrylsäure sowie für die Lagerung und den Transport des hergestellten Produktes, also des (Meth)acrylsäureesters mit Vorteil einsetzen. Um auf jeden Fall mit Sicherheit eine Polymerisation zu verhindern, sollte der Gehalt an gelöstem Sauerstoff nicht unter 5 ppm sinken.

Während der Reaktion der Acrylsäure mit dem ein- oder mehrwertigen Alkohol wird in an sich bekannter Weise Luft oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas durch das flüssige Reaktionsgemisch feinperlig durchgeblasen. Auch nach Abschluss der Reaktion sollte weiterhin dieses Gas durchgeblasen werden, um eine Polymerisation zu verhindern. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Überwachungsverfahrens kann festgestellt werden, wann das Durchblasen des Gases beendet werden kann. Auf diese Weise wird nicht zu viel Sauerstoff in das Produkt eingetragen und damit eine Produktschädigung, die sich als eine Verfärbung zeigt, mit hoher Sicherheit vermieden.

Auch während der Lagerung des Ausgangsproduktes oder des Endproduktes ist es empfehlenswert, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren den Sauerstoffgehalt zu messen, um festzustellen, wann erneut Luft eingeblasen werden müsste. Damit wird eine erheblich sicherere und dennoch wirtschaftlichere Handhabung als im Stand der Technik erreicht, in welchem nur auf die Temperaturänderung geachtet wird.

Beispiele gemäß der ErfindungBeispiel 1: Lösungsmittelfreie Veresterung

779,8 g Acrylsäure (Fa. Merck, Hohenbrunn), 760,5 g ethoxyliertes Trimethylolpropan (OH-Zahl 680 mg KOH / g; Fa. Perstorp, Schweden), 53,9 g p-Toluolsulfonsäure (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) als Katalysator und 2,48 g Di-tert.-butylhydrochinon (Fa. Sigma-Aldrich) als Inhibitor wurden in einem 2-l-Kolben zur Reaktion gebracht.

Die Veresterung wurde unter Durchleiten von Luft (25 l/h) und unter Wasserabtrennung durchgeführt. Bei einer Temperatur von 75 °C und einem im Verlauf der Reaktion von 125 auf 10 hPa abnehmenden Druck p betrug die Reaktionszeit 10 Stunden. Ein Rohprodukt mit folgenden Eigenschaften wurde erhalten:

Säurezahl: 18 mg KOH / g
OH-Zahl: 23 mg KOH / g
Gardner-Farbzahl: 4
Wassergehalt: 0,1 %

Der während der Reaktion potentiometrisch ermittelte Gehalt an gelöstem Sauerstoff in Abhängigkeit vom Druck ist aus der nachfolgenden Tabelle 1 ersichtlich:

Tabelle 1

p [hPa]	125	100	80	60	40	25	10
O_2 [ppm]	21	13	12	10	8	6	5

Zur Sicherheit gegen eine unerwünschte Polymerisation war vorgegeben, dass der Sauerstoffgehalt nicht unter 5 ppm sinken sollte. Als bei einem Druck von 10 hPa der Sauerstoffgehalt auf 5 ppm abgesunken war, wurde daher der Druck p nicht weiter vermindert, um den Sauerstoffgehalt nicht unter den genannten Grenzwert sinken zu lassen.

Beispiel 2: Veresterung in Anwesenheit eines Lösungsmittels

532,6 g ethoxyliertes Trimethylopropan (OH-Zahl 680 mg KOH/g; Fa. Perstorp), 557,8 g Acrylsäure (Fa. Merck), 437,7 g Methylcyclohexan (Fa. Merck), 4,73 g Schwefelsäure (Fa. Merck) und 2,93 g Hydrochinonmonomethylether (Fa. Merck) wurden in einem 2-l-Kolben zum Sieden erhitzt. Durch das Reaktionsgemisch wurde ein Luftstrom von 25 l/h geleitet. Das während der Reaktion entstandene Wasser wurde azeotrop abdestilliert. Nach einer Reaktionszeit von 11 Stunden wurde das Lösungsmittel unter verminderter Druck abdestilliert.

Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt hatte die folgenden Eigenschaften:

Säurezahl: 11 mg KOH / g

OH-Zahl: 25 mg KOH / g

Gardner-Farbzahl: 2

Wassergehalt: 0,2 %

Der im Verlauf der Reaktion wiederholt potentiometrisch ermittelte Gehalt an gelöstem Sauerstoff ist in der folgenden Tabelle 2 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit angegeben:

Tabelle 2

t [Std.]	0	2	4	6	8	10	11
O ₂ [ppm]	40	43	45	46	46	47	47

Die Messwerte zeigten, dass während des gesamten Reaktionsverlaufes immer im sicheren Bereich gearbeitet wurde, so dass besondere Maßnahmen wie etwa die Erhöhung der Durchflussrate von Luft nicht erforderlich waren.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinyloge Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylate, enthalten,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der Zusammensetzung beziehungsweise in dem Reaktionsgemisch feststellt und mit vorgegebenen Referenzwerten vergleicht.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass man aus dem festgestellten Gehalt an gelöstem Sauerstoff und der Verbrauchsrate für den Sauerstoff unter den vorgegebenen Bedingungen, insbesondere bei der vorgegebenen Temperatur, die Zeitdauer bis zum vollständigen Verbrauch des gelösten Sauerstoffs bestimmt.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff kontinuierlich feststellt und den Vergleich des festgestellten Gehaltes mit Referenzwerten insbesondere ebenfalls kontinuierlich vornimmt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das Verfahren bei laufenden Reaktionen einsetzt, die insbesondere unter verminderter Druck durchgeführt werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mit einem Sauerstoffsensor misst.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff amperometrisch bestimmt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels Titration bestimmt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff mittels spektroskopischer
Methoden, insbesondere im IR- und NIR-Spektralbereich, bestimmt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass man die Feststellung des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff innerhalb
der zu untersuchenden Zusammensetzung beziehungsweise im
Reaktionsgefäß vornimmt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass man einen Teil der Zusammensetzung beziehungsweise des
Reaktionsgemisches, insbesondere laufend, aus dem Reaktionsbehälter
herausführt, durch eine Messzelle leitet, dort den Gehalt an gelöstem
Sauerstoff feststellt und vorzugsweise den genannten Teil wieder in den
Reaktionsbehälter zurückführt.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff an mehreren
unterschiedlichen Orten innerhalb der Zusammensetzung beziehungsweise
innerhalb des Reaktionsgemisches feststellt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff im oberen Bereich der
Flüssigphase der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktions-
gemisches feststellt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet,
dass man den Gehalt an gelöstem Sauerstoff im unteren Bereich der Flüssigphase der Zusammensetzung beziehungsweise des Reaktionsgemisches feststellt.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man zusätzlich den Sauerstoffgehalt oberhalb der Flüssigphase feststellt, insbesondere mittels eines Sensors.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Überwachung während der Herstellung von (Meth)acrylsäureestern ein- oder mehrwertiger Alkohole durch Veresterung der Reaktanden, insbesondere unter verminderterem Druck, durchführt.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Überwachung der Stabilität von vinylogen Verbindungen

Das Verfahren dient zum Überwachen der Stabilität von Zusammensetzungen und Reaktionsgemischen, die vinylogre Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylate, enthalten. Man stellt den Gehalt an gelöstem Sauerstoff in der Zusammensetzung beziehungsweise in dem Reaktionsgemisch fest und vergleicht ihn mit vorgegebenen Referenzwerten. Eine beginnende oder drohende Polymerisation wird so früh wie möglich erkannt und zwar schon längere Zeit, bevor die Polymerisation überhaupt beginnt. Die Überwachung kann sowohl während der Lagerung und des Transportes als auch während der Durchführung von Reaktionen, insbesondere während der Veresterung von (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, auf einfache und kostengünstige und insbesondere sichere Weise durchgeführt werden.

Es wird vorgeschlagen, die Zusammenfassung ohne Zeichnung zu veröffentlichen.

